

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219943
 (43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
 B22D 11/06
 B22F 9/04
 H01F 1/06

(21)Application number : 11-022902
 (22)Date of filing : 29.01.1999

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
 (72)Inventor : HASHIMOTO TAKAHIRO
 SATO KOJI
 HIROTA KOICHI
 MINOWA TAKEHISA

(54) ALLOY THIN STRIP FOR RARE EARTH MAGNET, ALLOY FINE POWDER AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the density of a sintered body at a low temp. by controlling its thickness to a specified range, allowing it to contain chill crystals of specified grain size in a specified volume ratio in the vicinity of the cooling face, furthermore controlling the volume ratio of the part in which a-Fe of specified grain size to the specified one and composing the balance of granular crystals of specified grain size and columnar crystals of specified size.

SOLUTION: By a roll rapid cooling method, an alloy thin strip for the raw material of a permanent magnet having 30 to 1000 μm thickness, contg. chill crystals of $\leq 3 \mu\text{m}$ grain size by 1 to 30% volume ratio in the vicinity of the cooling face, and in which the volume ratio of the part in which a-Fe of $\leq 3 \mu\text{m}$ average grain size is precipitated is 1 to 10%, and the balance is composed of granular crystals of 3 to 50 μm grain size and columnar crystals of 3 to 100 μm minor axis and 20 to 600 μm major axis can be obtd. By pulverizing this thin strip, fine powder having a grain size distribution in which the ones of $\leq 3 \mu\text{m}$ average grain size are contained by 1 to 30 vol.%, and the grain size of the balance is 3 to 10 μm and large in an R rich phase and a B rich phase of the low m.p. can easily be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3693839

[Date of registration]

01.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-219943
(P2000-219943A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	3 0 3 D	4 E 0 0 4
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 6 0 B	4 K 0 1 7
B 2 2 D 11/06	3 6 0	B 2 2 D 11/06	C	5 E 0 4 0
B 2 2 F 9/04		B 2 2 F 9/04	E	
			A	
H 0 1 F 1/06		H 0 1 F 1/06		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-22902
(22) 出願日 平成11年1月29日 (1999.1.29)(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72) 発明者 橋本 貴弘
福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(72) 発明者 佐藤 孝治
福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(74) 代理人 100062823
弁理士 山本 亮一 (外2名)

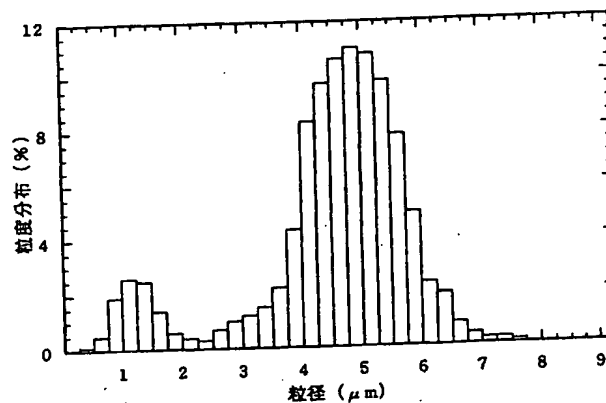
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類磁石用合金薄帯、合金微粉末及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い温度で焼結体を高密度化することを可能とする希土類永久磁石を製造するのに適した原料と、その原料の調製方法を提供する。

【解決手段】 R-T-B系希土類永久磁石原料用の合金溶湯をロール急冷法で急冷して、薄帯の厚さが30～1000μmであり、冷却面近傍に体積率で1～30%の粒径3μm以下のチル晶を有し、残部は、粒径3～50μmの粒状結晶、及び短軸が3～100μm、長軸が20～600μmの柱状結晶、平均粒径3μm以下のα-Feの析出している部分からなるものとする。また、前記永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎し、その粗粉碎粉末を更に微粉碎して得られる微粉末であって、粒径3μm以下の微粉末が1～30%含まれ、残部の粒径が実質的に3～10μmであるものとする。粗粉碎する方法が、永久磁石原料用合金薄帯に水素を吸蔵させた後脱水素化を行う方法であり、かつ、微粉碎がジェットミルにより行われることであることが好ましい。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合金溶湯をロール急冷法で急冷して得られる実質的に $R_2T_{14}B$ (R は希土類元素、 T は遷移金属を表す) からなる薄帯であつて、薄帯の厚さが $30 \sim 1000 \mu m$ であり、冷却面近傍に体積率で $1 \sim 30\%$ の粒径 $3 \mu m$ 以下のチル晶を有し、かつ、平均粒径 $3 \mu m$ 以下の $\alpha-Fe$ の析出している部分が体積率で $1 \sim 10\%$ あり、残部は、粒径 $3 \sim 50 \mu m$ の粒状結晶、及び短軸が $3 \sim 100 \mu m$ 、長軸が $20 \sim 600 \mu m$ の柱状結晶からなることを特徴とする永久磁石原料用合金薄帯。

【請求項2】 請求項1記載の永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎し、その粗粉碎粉末を更に微粉碎して得られる微粉末であつて、粒径 $3 \mu m$ 以下の微粉末が $1 \sim 30 vol\%$ 含まれ、残部の粒径が実質的に $3 \sim 10 \mu m$ であることを特徴とする永久磁石原料用合金微粉末。

【請求項3】 請求項1記載の永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎し、別途粗粉碎した粒界用助剤と混合し、その混合粗粉碎粉末を更に微粉碎して得られる微粉末であつて、粒径 $3 \mu m$ 以下の微粉末が $1 \sim 30 vol\%$ 含まれ、残部の粒径が実質的に $3 \sim 10 \mu m$ であることを特徴とする永久磁石原料用合金微粉末。

【請求項4】 請求項1記載の永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎し、別途粗粉碎した粒界用助剤と混合しまたは混合しないで、粗粉碎粉末を更に微粉碎することを特徴とする、請求項2または請求項3記載の永久磁石原料用合金微粉末を製造する方法。

【請求項5】 請求項4記載の発明において、永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎する方法が、永久磁石原料用合金薄帯に水素を吸蔵させた後脱水素化を行う方法であり、かつ、微粉碎がジェットミルにより行われることを特徴とする、永久磁石原料用合金微粉末を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁気特性に優れた希土類永久磁石を製造するのに適した原料とその原料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 希土類永久磁石は、優れた磁気特性と経済性のため電気・電子機器の分野で多用されており、近年益々その高性能化が要求されている。これら希土類永久磁石の内 $R-T-B$ 系希土類永久磁石 (R は Nd を主体とした希土類元素、 T は Fe 、又は Fe 及び Co である遷移金属) は、希土類コバルト磁石に比べてとき、主要元素である Nd が Sm より豊富に存在すること、高価な Co を多用しないこと、から原材料費が安価であり、磁気特性も希土類コバルト磁石を遙かに凌ぐ、極めて優れた永久磁石である。従来、 $R-T-B$ 系希土類永久磁石原料用合金は、合金溶湯を金型に鑄造する金型鑄造法

により製造されてきた。この合金の冷却凝固過程において初晶 $\gamma-Fe$ が析出し、それが冷却後 $\alpha-Fe$ として偏析する。 $\alpha-Fe$ は永久磁石製造工程の中の微粉碎工程において、その粉碎能力を悪化させ、焼結工程後の磁石に残存すれば磁気特性の低下をもたらす。そのため、高温で長時間にわたる均質化熱処理を施して $\alpha-Fe$ を消失させることが必要となるが、この均質化熱処理により合金中の主相 ($R_2T_{14}B$) の結晶粒径が粗大化し、磁気特性を低下させると共に、製造コストも上昇させてしまう。そこで、ストリップキャスティング法等の急冷技術を用いて、 $\alpha-Fe$ の偏析を抑制すると共に、主相の結晶粒径を細かくした永久磁石原料用合金を製造し、それを用いて永久磁石を製造することが報告されている。

【0003】 特許第2665590号では、主相 ($R_2T_{14}B$) 結晶が短軸 $3 \sim 20 \mu m$ の均質な柱状結晶であり、この永久磁石原料用合金を用いると保磁力 (iH_c) の高い磁石を製造できるとしている。特許第2639609号では、冷却速度 $10 \sim 500^\circ C/秒$ で均一に凝固させ、主相の結晶粒径が短軸 $0.1 \sim 50 \mu m$ 、長軸 $0.1 \sim 100 \mu m$ である永久磁石原料用合金を製造し、これを用いることにより磁石の残留磁束密度 (B_r) を上昇させている。特開平7-176414号では、平均粒径 $3 \sim 50 \mu m$ の柱状結晶の主相用母合金と平均粒径 $0.1 \sim 20 \mu m$ の粒界用助剤とを混合し、水素を吸蔵させる方法で磁気特性を上げ、更に粉碎性も上げている。特開平9-170055号では、鑄造後の $800 \sim 600^\circ C$ の冷却を $10^\circ C/秒$ 以下に制御することで、主相の平均粒径が $20 \sim 100 \mu m$ で、 Nd リッチ相間隔が $15 \mu m$ 以下の合金をつくり、残留磁化を上昇させている。これらどの報告においても、平均粒径の揃った均質な原料用合金を用いて、粒度分布が均一な微粉を得ることで、磁気特性を向上させているのが特徴である。

【0004】 希土類永久磁石は、金型鑄造法、又は急冷法によって製造された原料用合金を粉碎して得られた微粉末を磁場中で加圧成型した後、真空中で焼結するという粉末冶金工程で製造される。希土類永久磁石における焼結工程は、液相焼結と言われるもので、微粉末の成型体を約 $1100^\circ C$ (組成によって違う) に加熱することで液相量が増え、収縮して密度が上がり、残留磁束密度が上がることを利用している。焼結終了後に冷却すると、液相にならなかつた主相の周りを融点の低い相であると、 $R(Nd)$ リッチ相が囲み、平均粒径 $3 \sim 10 \mu m$ の主相が分散することで保磁力が発生する。残留磁束密度を上げるには焼結密度を上げる必要があり、主相が完全に液相になってしまう温度を上限として、焼結温度を高くした方がよい。

【0005】 一方、保磁力は、焼結温度を高くすればいいというものではなく、一般的には残留磁束密度が最大

となる温度よりも約 100℃低い温度で最大となっていた。別の言い方をすると、保磁力は、焼結体密度が真密度の約 90%に上がったところで最も高くなり、それ以上に加熱すると、主相が粒成長を起こして粒径が大きくなり、主相の分散性が低下するので、保磁力は低下してしまう。特に、真密度の 99.5%を超える焼結体密度になるまで加熱すると、主相が急激に粒成長して保磁力が急激に低下すると共に、角型性も低下してしまう。そこで、一般的には、残留磁束密度と保磁力とのバランスを考えて、焼結体密度が真密度の 98~99.5%になるような温度が最適焼結温度とされている。以上のことから、これまでの最適焼結温度と比較して低い温度で焼結体密度を上げることが可能となれば、焼結体中の主相の粒径を大きくさせないから、残留磁束密度の値を損なうことなしに保磁力を大きくすることが可能となる、と考えられる。

【0006】保磁力を大きくすることを目的として最適焼結温度を下げるには、液相になり易い、融点の低い相である R リッチ相を増やす組成にする方法と、微粉末の粒径を細かくする方法とがある。前者の場合、確かに焼結温度が下がり保磁力が上昇するが、相対的に主相の割合が低下してしまい、残留磁束密度が低下してしまうので好ましくない。後者の場合、微粉末の表面積が増えることにより、酸素濃度が増えてしまう。酸素は R と反応して R_2O_3 となり、R リッチ相の量が減ってしまうので好ましくない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上に述べた点を踏まえて、低い温度で焼結体を高密度化することを可能とする希土類永久磁石を製造するのに適した原料と、その原料の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、その目的を達成するために、合金溶湯をロール急冷法で急冷して得られる実質的に $R_2T_{14}B$ (R は希土類元素、T は遷移金属を表す) からなる薄帯であって、薄帯の厚さが 30~1000 μm であり、冷却面近傍に体積率で 1~30% の粒径 3 μm 以下のチル晶を有し、かつ、平均粒径 3 μm 以下の $\alpha-Fe$ の析出している部分が体積率で 1~10% あり、残部は、粒径 3~50 μm の粒状結晶、及び短軸が 3~100 μm 、長軸が 20~600 μm の柱状結晶からなるものとする。また、前記永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎し、その粗粉碎粉末を更に微粉碎して得られる微粉末であって、粒径 3 μm 以下の微粉末が 1~30 vol% 含まれ、残部の粒径が実質的に 3~10 μm であるものとする。更に、永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎し、別途粗粉碎した粒界用助剤と混合し、その混合粗粉碎粉末を更に微粉碎して得られる微粉末であって、粒径 3 μm 以下の微粉末が 1~30 vol% 含まれ、残部が粒径が実質的に 3~10 μm であるものとす

る。また、永久磁石原料用合金微粉末を製造するために、永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎し、別途粗粉碎した粒界用助剤と混合または混合しないで、粗粉碎粉末を更に微粉碎する。永久磁石原料用合金薄帯を粗粉碎する方法が、永久磁石原料用合金薄帯に水素を吸蔵させた後脱水素化を行う方法であり、かつ、微粉碎がジェットミルにより行われることであることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

10 本発明は、チル晶と粒状結晶部分と柱状結晶部分と $\alpha-Fe$ の析出部分とが混在する結晶組織の永久磁石原料用合金薄帯を用いることで、低い温度で焼結体を高密度化することを可能とし、焼結体中の主相が粒成長することなく粒径を細かく保ち、高残留磁束密度で高保磁力の R-T-B 系希土類永久磁石を得ることができるとの知見を基本としている。本発明者等は、ロール急冷法によれば、冷却面近傍に体積率で 1~30% の粒径 3 μm 以下のチル晶を有し、かつ、平均粒径 3 μm 以下の $\alpha-Fe$ の析出している部分が体積率で 1~10% あり、残部は

20 粒径 3~50 μm の粒状結晶、及び短軸 3~100 μm 、長軸 20~600 μm の柱状結晶からなる永久磁石原料用合金薄帯を得ることができると、また、その永久磁石原料用合金薄帯を用いることで、平均粒径 3 μm 以下のものが 1~30% 含まれ、残部の粒径が 3~10 μm である粒度分布を持ち、かつ、低融点な R リッチ相と B リッチ相の多い微粉末を容易に得ることができ、その微粉末を用いることで、従来の均一な粒度分布を持つ微粉末を用いた時よりも 20~100℃低温で焼結できるようになり、保磁力が大きくなることを見出した。

30 【0010】微粉末の平均粒径を細かくする方法で最適焼結温度を下げて保磁力を上昇させようとした場合、既に述べたように、酸素濃度が上昇するために、磁石を高特性化するのには限界があった。しかし、平均粒径を変えずに、細かい粒径のものが含まれる微粉末を用いると、磁石を高特性化することができる。具体的には、粒径 3 μm 以下のものが 1~30% 含まれ、残部の粒径が 3~10 μm である粒度分布を持った微粉末を用いると、粒径 3 μm 以下の微粉末が存在するために最適焼結温度は 20~100℃低くなり、保磁力が上昇する。この場合、平均粒径がほぼ同じなので、酸素濃度の上昇はほとんどない。

【0011】粒径 3 μm 以下のものが 1~30% 含まれ、残部の粒径が 3~10 μm である粒度分布を持った微粉末を製造するには、均一な結晶組織の原料用合金を使っていたのでは難しい。理由は以下の通りである。

(1) 均一な結晶組織の原料用合金を使うと、粉碎された微粉末は均一な粒度分布となり易い。

(2) 微粉碎条件の変更により同じ平均粒径で粒径 3 μm 以下の微粉末を増やそうとすれば、粒径 10 μm 以上の大きなものも混入してしまう。

(3) 粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粉末と平均粒径 $3\sim 10\mu\text{m}$ の微粉末とを別々に粉砕して混合する方法では、完全には混ざらない。また、微粉末は非常に酸化し易く、酸素濃度が上昇してしまうので、Vブレンダー等を用いて混合する工程を追加することは、好ましいものとは言えない。

【0012】したがって、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のものが $1\sim 30\%$ 含まれ、残部の粒径が $3\sim 10\mu\text{m}$ である粒度分布を持つ微粉末を製造するには、チル晶を含む複数の相が混在した結晶組織の原料用合金を使えば良いことになる。チル晶を含む複数の相が混在した結晶組織を有する永久磁石原料用合金は、合金溶湯をロール急冷法で急冷して得られる薄帯によって実現される。原料用合金薄帯は、単ロール法、又は双ロール法により溶湯を急激に冷却して製造される。合金溶湯をロールに接触させて冷却凝固させると合金薄帯ができるが、合金薄帯中の冷却速度は一定ではない。例えば単ロール法の場合、合金薄帯はロール接触面から非接触面へと順に冷却されるが、合金薄帯が冷却されると同時にその熱量がロールへと移動してロールの温度が上昇する。よって、合金薄帯がロールと接触している間は合金薄帯とロールの温度差が順次小さくなり、冷却速度が遅くなっていく。つまり、合金薄帯のロール接触面は冷却速度が速いが、非接触面は冷却速度が遅い。

【0013】合金薄帯がロールから剥がれた後1回転する間にロールは冷却され、再び合金溶湯がロールに接触して合金薄帯が製造される。ロールの材質、厚さ、直径、回転数、冷却水温度、冷却水流量等を変えることで冷却速度を変えることができ、それにより、複数の相が混在した結晶組織を有する原料用合金を製造することができる。具体的には、ロール接触面近傍では約 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で、粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のチル晶をつくる。次の層では約 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}\sim 10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の冷却速度で、粒径 $3\sim 50\mu\text{m}$ の粒状結晶をつくる。次の層では約 $200^{\circ}\text{C}/\text{秒}\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の冷却速度で、短軸 $3\sim 100\mu\text{m}$ 、長軸 $20\sim 600\mu\text{m}$ の柱状結晶をつくる。次に約 $200^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下の冷却速度で $\alpha\text{-Fe}$ が析出する。ここで、長軸が短軸の2倍未満のものを粒状結晶、2倍以上のものを柱状結晶とする。合金薄帯中の結晶相の量的割合は、冷却面近傍に体積率で $1\sim 30\%$ の粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のチル晶を有し、かつ、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の $\alpha\text{-Fe}$ の析出している部分が体積率で $1\sim 10\%$ あり、残部は、粒径 $3\sim 50\mu\text{m}$ の粒状結晶、及び短軸が $3\sim 100\mu\text{m}$ 、長軸が $20\sim 600\mu\text{m}$ の柱状結晶からなるようにする。また、チル晶、粒状結晶、柱状結晶以外のものが存在しても、体積率で 1% 以下であれば問題ない。チル晶の割合が体積率で 1% 未満では、粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粉末の割合が少なくなつて、本発明の効果が得られない。また、 30% を超えると粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粉末の割合が増えて、酸素

濃度が上昇してしまうので好ましくない。

【0014】 $\alpha\text{-Fe}$ の偏析と同時に偏析する R リッチ相と B リッチ相は低融点な相であり、最適焼結温度を下げる効果があることがわかった。つまり、R リッチ相と B リッチ相は酸化し易い相であるので、酸素濃度を増加させるというマイナスの効果もあるが、最適焼結温度を下げるというプラスの効果もあり、 $\alpha\text{-Fe}$ の偏析している部分が体積率で $1\sim 10\%$ ではプラスの効果の方が大きいことが分かった。また、 $\alpha\text{-Fe}$ の平均粒径が微粉砕粒径より細かい $3\mu\text{m}$ 以下であれば、 $\alpha\text{-Fe}$ 自身が粉砕される必要がないので、微粉砕能力を悪化させることもない。そして、この場合は一つの微粉末中に $\alpha\text{-Fe}$ と主相が共存することになり、焼結工程時にその共存する主相の結晶方向に従うために、配向度が落ちて残留磁化が落ちることもない。以上の理由で、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の $\alpha\text{-Fe}$ の偏析している部分が体積率で $1\sim 10\%$ あることが望ましい。

【0015】得られた合金薄帯を粗粉砕する。粗粉砕は、ブラウンミル等、通常の粉砕手段が採用され得る。しかし、粗粉砕工程において、合金薄帯をブラウンミル等で粗粉砕するのではなく、水素を吸蔵させた後に脱水素化を行うという水素化粗粉砕を行うことがより好ましい。これは、水素吸蔵により格子間隔が膨張してクラックが発生し、粗粉末となるのであるが、これが好ましい理由は、微粉砕のときに粗粉末が結晶組織の粒界で割れ易くなるからである。また、脱水素化工程では真空中で $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ に加熱するが、加熱することで主相から水素が十分に放出される。一合金法の場合には、得られた粗粉末をジェットミル等により微粉砕する。また、二合金法の場合には、別にブラウンミル等で粗粉砕した粒界用助剤粗粉末と混合し、混合粗粉末をジェットミル等により微粉砕を行う。

【0016】ジェットミルでの微粉砕において、粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のチル晶は粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粉末に粉砕され、他の部分は粒径 $3\sim 10\mu\text{m}$ の微粉末になるまで粉砕される。微粉末の粒径別の割合は、粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粉末が $1\sim 30\text{vol}\%$ 含まれ、残部の粒径が実質的に $3\sim 10\mu\text{m}$ であるようにする。粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粉末が $1\text{vol}\%$ 以下では、液相焼結の温度が高温になり、 $30\text{vol}\%$ を超えると、酸素濃度が上昇してしまうので、必要な磁気特性が得られない。得られた微粉末は、配向させるために磁場中で加圧成型する。その後、成型体は真空中で、従来の方法で調製された微粉末を使用したときと比べて $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 低い温度で、焼結する。本発明について、薄帯内に複数の結晶組織がある場合のその割合と、それによる効果について説明してきたが、要するに、厚さ等を含めて薄帯内にばらつきがあつても、全体として体積率で $1\sim 30\%$ の粒径 $3\mu\text{m}$ 以下のチル晶を有し、かつ、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の $\alpha\text{-Fe}$ の析出している部分が体積率で $1\sim 10\%$ あり、残部は

粒径 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒状結晶、及び短軸 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、長軸 $20 \sim 600 \mu\text{m}$ の柱状結晶からなっていればよい。これは薄帯の製造条件が広いという意味を持っており、製造を安定して続けていく上で、本発明の合金薄帯を使うことは非常に好ましい。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例 1】組成式 $12.5\text{Nd}-6.0\text{B}-1.5\text{Co}-80.0\text{Fe}$ (各原子%) の組成の金属溶湯を、Ar 雰囲気中で単ロール法にて冷却して、合金薄帯を製造した。この合金薄帯全体の平均として、厚さが約 $280 \mu\text{m}$ であり、冷却面近傍に体積率で 11% のチル晶、それから 35% の粒径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒状結晶、それから 48% の短軸 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、長軸 $50 \sim 260 \mu\text{m}$ の柱状結晶、更に非冷却面側に体積率で 6% の平均粒径 $1.8 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Fe}$ が偏析している部分からなっていた。この合金薄帯の断面の代表的な偏光顕微鏡による組織写真を図 1 に示す。断面写真の下部がロール接触面であり、ここにチル晶ができています。そして、図 1 の左上の四角で囲んだ、偏光顕微鏡では結晶の大きさがよく分からない部分を、拡大した反射電子組成像が図 2 で、黒く写っている部分が $\alpha\text{-Fe}$ である。製造した合金薄帯を、ブラウンミルによって平均粒径 $200 \mu\text{m}$ に粗粉砕して主相用母合金とし、これを 90 重量%、別途ブラウンミルによって平均粒径 $200 \mu\text{m}$ に粗粉砕した $20.0\text{Nd}-10.0\text{Dy}-6.0\text{B}-44.0\text{Co}-20.0\text{Fe}$ (各原子%) の組成の粒界用助剤を 10 重量%、の割合で混合し、その後ジェットミルにより微粉砕を行った。

【0018】得られた微粉末は、平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ であり、その内粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下のものが 8% あり、その平均粒径は $1.9 \mu\text{m}$ であった。この微粉末の粒度分布を図 3 に示す。 $3 \mu\text{m}$ 以下にもう一つのピークが見られる。得られた微粉末を 15kOe の磁場中で配向させながら、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成型した。この成型体を真空中で 1040°C で 2 時間焼結し、その後 Ar 雰囲気中で 1 時間時効熱処理を行い、磁石合金を作製した。

【0019】【実施例 2】実施例 1 と同じ合金薄帯を用いて、水素化粗粉砕で粗粉砕した。水素化粗粉砕は、常温で 2 時間水素吸蔵処理を行い、その後真空中で 600°C で 2 時間加熱して脱水素化処理を行った。その後は実施例 1 と同様にして微粉末を得た。得られた微粉末の平均粒径は $4.5 \mu\text{m}$ であり、その内粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下のものが 12% あり、その平均粒径は $1.5 \mu\text{m}$ であった。この微粉末の粒度分布を図 4 に示す。 $3 \mu\text{m}$ 以下で見られるもう一つのピークがより高くなった。この微粉末を用いて、焼結温度を、実施例 1 より 10°C 低い、 1030°C にしたこと以外は実施例 1 と同じ方法で磁石合金を

作製した。この 1030°C は、この例で用いた微粉末における最適焼結温度である。

【0020】【比較例 1】実施例 1 と同じ組成で、単ロール法によって、平均厚さが約 $270 \mu\text{m}$ であり、冷却面近傍に体積率で 4% の粒径 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ の粒状結晶、残部が短軸 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ 、長軸 $50 \sim 270 \mu\text{m}$ の柱状結晶からなる原料用合金薄帯を製造した。その後、焼結温度を実施例 2 より 50°C 高い、この合金の最適焼結温度である 1080°C にした以外は、実施例 2 と同じ方法で磁石合金を作製した。途中得られた微粉末の平均粒径は $4.6 \mu\text{m}$ であり、その内粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下のものが 2% あり、その平均粒径は $2.6 \mu\text{m}$ であった。この微粉末の粒度分布を図 5 に示す。 $3 \mu\text{m}$ 以下にピークは見られない。

【0021】【比較例 2】焼結温度を実施例 2 と同じ 1030°C にした以外は比較例 1 と同じ合金薄帯を用いて、同じ方法で磁石合金を作製した。

【比較例 3】実施例 1 と同じ組成で、単ロール法によって主相用合金薄帯を製造した。得られた合金薄帯は、平均厚さが約 $300 \mu\text{m}$ であり、冷却面近傍に体積率で 10% のチル晶を、それから 15% の粒径 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒状結晶、それから 52% の短軸 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、長軸 $60 \sim 280 \mu\text{m}$ の柱状結晶、非冷却面側に体積率で 23% の平均粒径 $2.1 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Fe}$ が偏析している部分からなる合金薄帯であった。その後、焼結温度を、実施例 2 より 20°C 高い、この合金薄帯を用いたときの最適焼結温度である 1050°C にした以外は、実施例 2 と同じ方法で磁石合金を作製した。途中得られた微粉末の平均粒径は $4.5 \mu\text{m}$ であり、その内粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下のものが 13% あり、その平均粒径は $1.5 \mu\text{m}$ であった。

【0022】【比較例 4】実施例 1 と同じ組成で単ロール法により主相用合金薄帯を製造した。得られた合金薄帯は、平均厚さが約 $1000 \mu\text{m}$ であり、冷却面近傍に体積率で 6% の粒径 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒状結晶、それから 64% の短軸 $5 \sim 45 \mu\text{m}$ 、長軸 $200 \sim 700 \mu\text{m}$ の柱状結晶、非冷却面側に体積率で 30% の平均粒径 $8.2 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Fe}$ が偏析している部分からなる合金薄帯であった。その後、焼結温度を、実施例 2 より 70°C 高い、この合金薄帯を用いたときの最適焼結温度である 1100°C にした以外は、実施例 2 と同じ方法で磁石合金を作製した。途中得られた微粉末の平均粒径 $5.5 \mu\text{m}$ であり、その内粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下のものが 1% あり、その平均粒径は 2.8% である。

【0023】表 1 に、二合金法で磁石を作製した実施例 1 ～ 2 と比較例 1 ～ 4 について、合金薄帯の厚さ、結晶組織とその割合、水素化粗粉砕の有無、微粉末の平均粒径と $3 \mu\text{m}$ 以下の割合、得られた磁石合金の焼結温度、主相の平均粒径、磁気特性 (残留磁束密度 B_r 、保磁力 $i H_c$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$)、及び焼結体密度 ρ を示す。

【0024】

【表1】

二合金法=合金薄帯(12.5Nd-6.0B-1.5Co-80.0Fe)+粒界用助剤(20.0Nd-10.0Dy-6.0B-44.0Co-20.0Fe)

	合金薄帯						水素化粗粉砕	微粉末		
	厚さ (μm)	チル晶 (%)	粒状結晶 (%)	柱状結晶 (%)	$\alpha\text{-Fe}$ (%)	$\alpha\text{-Fe}$ の 粒径(μm)		均粒径 (μm)	3 μm 以下の 割合(%)	3 μm 以下の平 均粒径(μm)
実施例1	280	11	35	48	6	1.8	無	4.5	8	1.9
実施例2	280	11	35	48	6	1.8	有	4.5	12	1.5
比較例1	270	0	4	95	0	—	有	4.6	2	2.6
比較例2	270	0	4	95	0	—	有	4.6	2	2.6
比較例3	300	10	15	52	23	2.1	有	4.5	13	1.5
比較例4	1000	0	6	64	30	8.2	有	5.5	1	2.8

	焼結体(磁石合金)						
	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	平均粒径 (μm)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	ρ (g/cc)	酸素濃度 (重量%)
実施例1	1040	5.4	13.6	15.8	44.5	7.56	0.49
実施例2	1030	5.1	13.6	15.7	44.6	7.55	0.50
比較例1	1080	6.9	13.6	13.7	44.6	7.54	0.46
比較例2	1030	5.0	12.2	15.6	36.0	7.10	0.46
比較例3	1050	6.1	13.5	14.0	43.8	7.54	0.62
比較例4	1100	7.5	13.5	11.2	43.9	7.56	0.72

【0025】チル晶も平均粒径3 μm 以下の $\alpha\text{-Fe}$ も存在しない合金薄帯を用いた比較例1は、焼結体密度を十分に上昇させるためには、1080 $^{\circ}\text{C}$ で焼結する必要があった。それに対して、チル晶が存在している実施例1及び2では、それぞれ1040 $^{\circ}\text{C}$ 、1030 $^{\circ}\text{C}$ で焼結体密度が十分に上昇しているため、比較例1と比べて焼結体中の主相が粒成長せず、平均粒径が小さく保たれるために、iHcが高くなっている。また、実施例1よりも、水素化粗粉砕をした実施例2の方が、3 μm 以下の微粉末の割合が多くなり、最適焼結温度が更に低くなり、得られた磁石合金の特性においてもより望ましい結果が得られた。比較例1と同じ合金薄帯を用いて同じ方法で、焼結温度だけ実施例2と同じにしたのが比較例2であるが、焼結体密度が低く、Br及び(BH)maxが低い結果となっている。

【0026】比較例3は、チル晶を有し、かつ、平均粒径2.1 μm の $\alpha\text{-Fe}$ が偏析している部分が体積率で23%ある合金薄帯の場合である。この場合、微粉末中の粒径3 μm 以下の粒子の量が多くなり、その平均粒径は小さくなるため、焼結体中の酸素濃度が高くなり、N

d₂O₃の量が増えてしまい、Rリッチ相の量が減り、iHcが低くなってしまう。比較例4は、平均粒径8.2 μm の $\alpha\text{-Fe}$ が偏析している部分が体積率で30%ある合金薄帯の場合である。この場合、酸素濃度が高くなってしまっただけでなく、平均粒径8.2 μm の $\alpha\text{-Fe}$ の存在のために微粉砕性が悪くなり、微粉末の平均粒径が大きくなってしまっただけでなく、iHcが低くなってしまう。以上のことから、チル晶を有し、平均粒径3 μm 以下の $\alpha\text{-Fe}$ の析出している部分が体積率で1~10%ある合金薄帯を用いて磁石合金を製造することは、磁気特性の向上に有効であることが分かる。

【0027】次に、組成式13.2Nd-0.8Dy-6.0B-4.5Co-75.5Fe(各原子%)の組成で、一合金法により磁石合金を製造したものが実施例3~4と比較例5~8であり、実施例3~4と比較例5~8についての、表1と同様の項目の測定結果を、表2に示す。一合金法での製造方法は、粒界用助剤を混合しない以外は二合金法と同じである。

【0028】

【表2】

11

—合金法—合金薄帯 (12.5Nd-6.0B-1.5Co-80.0Fe)

	合金薄帯						水素化 粗粉砕	微粉末		
	厚さ (μm)	チル品 (%)	粒状結晶 (%)	柱状結晶 (%)	$\alpha\text{-Fe}$ (%)	$\alpha\text{-Fe}$ の 粒径(μm)		均粒径 (μm)	3 μm 以下の 割合(%)	3 μm 以下の平 均粒径(μm)
実施例3	290	10	47	38	5	1.6	無	4.6	7	2
実施例4	290	10	47	38	5	1.6	有	4.6	11	1.6
比較例5	300	0	6	94	0	—	有	4.6	2	2.7
比較例6	300	0	6	94	0	—	有	4.6	2	2.7
比較例7	300	7	19	49	25	2.0	有	4.7	10	1.7
比較例8	1000	0	5	66	29	7.5	有	5.4	1	2.8

	焼結体 (磁石合金)						
	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	平均粒径 (μm)	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGoe)	ρ (g/cc)	酸素濃度 (重量%)
実施例3	1030	5.4	13.4	15.6	43.5	7.57	0.54
実施例4	1020	5.0	13.4	17.0	43.5	7.56	0.52
比較例5	1070	6.6	13.4	14.6	43.4	7.55	0.50
比較例6	1020	5.1	12.0	16.8	34.9	7.05	0.50
比較例7	1040	5.9	13.3	14.1	42.9	7.55	0.63
比較例8	1090	7.1	13.2	11.8	42.3	7.54	0.71

【0029】体積率で8%のチル品を有し、平均粒径3 μm 以下の $\alpha\text{-Fe}$ の析出している部分が体積率で4%ある合金薄帯を用いた実施例3及び4の磁気特性が高く
20 になっており、一合金法の場合においても、チル品を有し、平均粒径3 μm 以下の $\alpha\text{-Fe}$ の析出している部分が体積率で1~10%ある合金薄帯を用いて磁石合金を製造することは、磁気特性の向上に有効であることを示している。

【0030】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の微粉末を用いて磁石合金を製造すれば、残留磁束密度Br、最大エネルギー積(BH)maxを損なうことなく、焼結温度を低めて保磁力iHcを高めることができる。また、
30 本発明の合金薄帯を用いることにより、平均粒径を減らすことなしに粒径3 μm 以下の微粉末の割合を高めることができる。また、冷却面(ロール接触面)と非冷却面

(ロール非接触面)との間の全てにわたり均一な結晶粒径を有する合金薄帯よりも、複数の相を持つ合金薄帯の方が製造条件が広いので、製造を安定して続けていくことが容易となり、本発明の合金薄帯を使うことは非常に好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1における合金薄帯の偏光顕微鏡による組織写真である。

【図2】 図2の左上四角部分を拡大した組織写真である。

【図3】 実施例1における微粉末の粒度分布を示すグラフである。

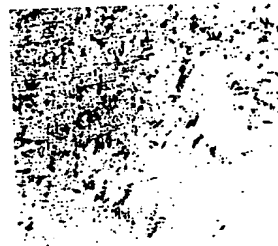
【図4】 実施例2における微粉末の粒度分布を示すグラフである。

【図5】 比較例1における微粉末の粒度分布を示すグラフである。

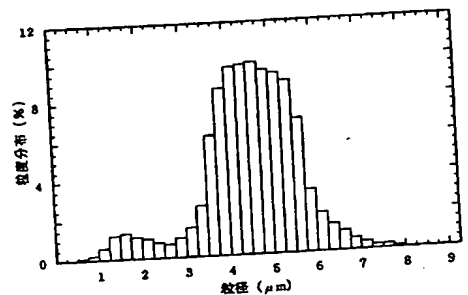
【図1】



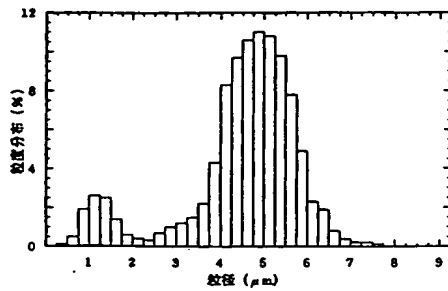
【図2】



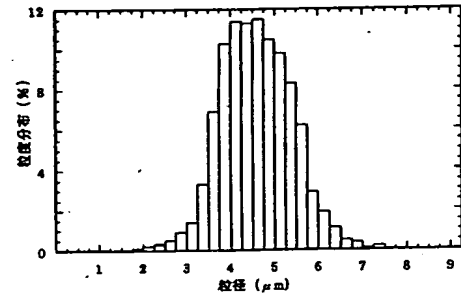
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 廣田 晃一
 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化
 学工業株式会社磁性材料研究所内
 (72)発明者 美濃輪 武久
 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化
 学工業株式会社磁性材料研究所内

Fターム(参考) 4E004 DB02 TA02 TA03
 4K017 AA04 BA06 BB06 BB12 CA07
 DA04 EA03 EA08 EC02
 5E040 AA04 BD01 CA01 HB17 NN06
 NN17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.